

•竞赛园地•

doi: 10.3866/PKU.DXHX201810036

www.dxhx.pku.edu.cn

第 11 届全国大学生化学实验邀请赛无机及分析化学实验 试题评析与思考

张玉荣*, 郭钰, 孙瑞卿, 张宁, 汤微, 袁耀锋, 魏巧华*

福州大学化学学院, 福州 350116

摘要: 介绍了第 11 届全国大学生化学实验邀请赛无机及分析化学实验操作试题的命题思路, 并对实验中存在的问题及成绩进行了总结分析。

关键词: 第 11 届全国大学生化学实验邀请赛; 无机及分析化学实验

中图分类号: G64; O653

Analysis of Inorganic and Analytical Chemistry Experiments for the 11th National Undergraduate Chemistry Laboratory Tournament

ZHANG Yurong*, GUO Yu, SUN Ruiqing, ZHANG Ning, TANG Jing, YUAN Yaofeng, WEI Qiaohua*

College of Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou 350116, P. R. China.

Abstract: The design ideals of inorganic and analytical chemistry experiments for the 11th National Undergraduate Chemistry Laboratory Tournament were introduced. The problems found in the competition and the analyses of the results were also provided.

Key Words: The 11th National Undergraduate Chemistry Laboratory Tournament;
Inorganic and analytical chemistry experiment

由教育部高等学校化学教育研究中心主办, 国家自然科学基金委支持, 福州大学承办的“第 11 届全国大学生化学实验邀请赛”于 2018 年 7 月 6 日至 9 日在福州大学旗山校区举行。共有来自全国 43 所高校的 126 名化学类专业本科生和 200 余名化学实验教学教师参加了此次竞赛。邀请赛旨在检验我国高等学校化学实验教学改革成果, 加强交流, 总结经验, 推动化学实验教学模式、教学内容、教学方法的改革, 探索培养创新型化学人才的思路、途径和方法, 进一步推动我国大学化学实验教学改革。本文通过对本次邀请赛的无机及分析化学实验试题特点、竞赛过程发现的问题以及竞赛结果进行分析、总结和讨论, 以期能对化学实验教学改革的深化, 科学地教育和培养化学创新型人才起到一定的作用。

1 命题思路(试题下载网址: <http://chemlab.fzu.edu.cn/>)

本次实验操作竞赛试题的命题继续秉承前 10 届竞赛的指导思想和内容要求, 在“重视基础”

收稿: 2018-10-31; 录用: 2018-11-28; 网络发表: 2018-12-11

*通讯作者, Email: rongwei@fzu.edu.cn; qhw76@fzu.edu.cn

基金资助: 福建省省级实验教学示范中心建设项目(0390003953); 2018 年福建省本科高校重大教育教学改革研究项目(FBJG20180053); 福州大学高等教育教学改革工程项目(50010852); 福州大学大学生化学实验竞赛集训基地建设项目(036052001312); 福州大学一流本科教学改革建设项目; 福州大学化学一流本科教学重点核心课程建设项目

上,增加了现代实验课程建设与改革方针中的“趋向前沿,综合交叉”的命题元素。该实验试题是从当今能源与材料的主题出发,立足于当前无机化学学科前沿研究热点,有利于学生了解新型无机-有机发光材料的合成方法,探究无机材料结构与性能的关系,加深本科生对化学和材料学科的认识和理解。该试题的命题将无机及分析化学实验的基本操作与前沿热点研究有机结合,在考核基本实验知识、基本实验技能和方法的同时,也考查了考生的综合能力和科学素质,符合全国大学生化学实验竞赛的宗旨^[1],也与一流人才的培养趋势一致。

Cu(I)配合物具有多变的结构和优良的光、电及催化等物理和化学性能,在发光材料、化学传感、生物探针和催化等方面具有广泛的应用,近年来在化学科学研究中备受瞩目。Cu(I)易于和有机膦配体或吡啶配体配位生成稳定的 Cu(I)配合物。该类 Cu(I)配合物具有独特的结构和有趣的发光变色性能,其结构和性能易于调控。为此,实现该类 Cu(I)配合物的可控合成并对其结构和性能进行深入调控将具有重要的应用价值。基于上述背景,我们将无机及分析化学实验试题确定为“具有异构发光变色的多核铜(I)配合物的制备及铜含量的测定”^[2-6]。该实验设计了一个两步反应,首先用 $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和铜粉在乙腈中反应得到 $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{ClO}_4$,后利用 $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{ClO}_4$ 与二苯基-2-吡啶膦(dppy)在乙腈中反应,得到目标产物 $[\text{Cu}_x(\text{dppy})_y(\text{CH}_3\text{CN})_{x/2}](\text{ClO}_4)_x$;最后用分析滴定方法测定产物中铜的含量,进而计算 $y:x$ 的值,并据此推求目标产物的化学式。

2 试题特点

该试题的实验操作部分注重考查实验基本知识、基本原理及基本技能的掌握情况以及运用这些知识和技能规范完成实验操作的能力。该试题中合成的目标产物是有机膦配位的铜(I)多核配合物,制备中涉及到了氧化还原反应和配位反应这两个基础化学反应类型。对本科生而言这是一个全新的综合反应,其中涉及的实验操作(称量、抽滤、结晶和沉淀或晶体洗涤)都相对较简单;产物中铜含量的测定主要围绕称量、溶液配制、移液和滴定等常见的分析操作进行考查,旨在考查学生对实验基本知识、基本原理及基本技能的掌握情况。

试题通过设计一定数量的考点和考题,以考查学生“手脑并用”能力和利用现有相关基础知识来解决实际问题的能力。试题主要设置了以下4个考点:(1)要求学生理解合成 $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{ClO}_4$ 的原理,能写出反应方程式并计算所需的 Cu 粉量;(2)合成目标产物 $[\text{Cu}_x(\text{dppy})_y(\text{CH}_3\text{CN})_{x/2}](\text{ClO}_4)_x$ 时,要求学生能理解各原料的作用并能按正确的顺序投料;(3)洗涤产物时能合理选择洗涤溶剂;(4)滴定分析中滴定终点的判断。试题在实验步骤中仅提供了简单操作步骤,没有细节,要求学生根据实验原理和所学知识做出判断和选择后进行后续实验,其目的都是检验学生是否在“照方抓药”地做实验,还是“手脑并用”地做实验。在这4个考点中,第(2)、(3)和第(4)考点是本次实验的难点。由于 $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{ClO}_4$ 易被空气中的氧气氧化,故要求称量 $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{ClO}_4$ 时动作要快,同时在合成目标产物时铜粉应先于 $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{ClO}_4$ 加入乙腈溶液中,否则会影响目标产物的产量和纯度。本实验反应体系为有机体系,试题中已明确指出所用仪器需干燥,不应将去离子水引入反应体系。目标产物溶于乙腈,但难溶于乙醚,实验中用乙醚这一不良溶剂使目标产物结晶析出,故应先用乙腈与乙醚的混合溶剂,后用乙醚对目标产物进行洗涤,否则会影响目标产物的产量和纯度。从实验原理可知,Cu(II)与 EDTA 形成较稳定的蓝色配合物,在 $\text{pH}=2-12$ 的溶液中,Cu(II)与黄色的 1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚(PAN)指示剂形成紫红色的配合物,达到滴定终点时,黄色的 PAN 游离出来与蓝色的 CuY^{2-} 混合成绿色,但由于溶液的主色为蓝色,因此在本实验目标产物 Cu 含量测定时,当溶液颜色从蓝色突变为蓝绿色时即为滴定终点。

化学是一门实践性很强的学科,理论与实验相辅相成。结合命题思路,实验试题中设置了3道思考题,分别要求学生设计实验方案、推求化学式并推测可能的结构式以及利用配位滴定分析的基础理论来确定实验的 pH 条件,旨在考查学生对相关实验理论的掌握情况,以及综合运用所学知识和技能解决实际问题的能力,检验学生能否真正做到“学以致用”。

3 考试情况及成绩分析

无机及分析化学实验规定的竞赛时间为 7 小时。本次邀请赛中参加无机及分析化学实验比赛的学生共 43 位, 其中完成较快的学生用时为 6 小时即完成实验操作、数据分析及实验报告处理, 其他考生也都在规定时间内完成实验。

无机及分析化学实验操作试题总分为 100 分, 其中实验操作 40 分, 实验报告 50 分, 思考题 10 分。另设了一些单独扣分项, 直接从实验总分中扣除。表 1 列出了无机及分析化学实验试题各部分的得分分布情况。

表 1 无机及分析化学实验试题各部分的得分分布情况(共 100 分)

考查分类	考查内容	得分	所占比例/%
实验操作 (40 分)	配合物制备(21 分)	≥ 16	4.6
		12–16	32.6
		< 12	62.8
	滴定分析(19 分)	≥ 16	2.3
		12–16	14.0
		< 12	83.7
实验报告 (50 分)	配合物制备(30 分)	≥ 24	9.3
		18–24	20.9
		< 18	69.8
	滴定分析(20 分)	≥ 16	30.2
		12–16	16.3
		< 12	53.5
思考题 (10 分)		≥ 5	4.6
		< 5	95.4

实验操作包括配合物制备和滴定分析两部分。配合物制备部分考查的基本操作有减压过滤、旋转蒸发、结晶及晶体的洗涤, 涉及前述的第(1)至第(3)考点。从表 1 数据可以看出, 在总分为 21 分的配合物制备部分, 得分低于 12 分的人数占比达 62.8%, 最高分为 21 分, 最低分为 5 分, 平均分为 10.5 分。考生普遍在第(2)和第(3)个考点上失分。尽管试题已明确提示考生在合成目标产物时要按正确的顺序加入乙腈、dppp、 $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{ClO}_4$ 和铜粉, 但仅有极少数考生意识到投料顺序的重要性正确地投料。本实验反应体系为有机体系, 试题注意事项中已明确指出并用黑体标出所有仪器已干燥, 请直接使用, 同时在试题中也指明要用干燥的玻璃仪器, 但相当多的学生未能看清和充分理解, 实验中还是用去离子水洗涤玻璃仪器和产品, 导致无法得到期望的目标产物。在洗涤目标产物时, 很多考生没能根据实验弄清目标产物的溶解性, 没能正确地进行洗涤。这说明部分考生审题不仔细, 没有详细看实验注意事项, 对实验原理理解不透彻。分析滴定部分涉及减量法称量、溶液的配制、移液及滴定分析等基本操作, 涉及前述的第(4)个考点。从表 1 数据可以看出, 在总分为 19 分的滴定分析操作部分, 得分低于 12 分的人数占比高达 83.7%, 最高分为 18.5 分, 最低分为 1.5 分, 平均分为 8.5 分。在进行目标产物 Cu 含量测定时, 约 85% 的考生在准确判断滴定终点时存在困难, 对终点颜色变化不了解, 导致终点判断不准确, 或提前或滞后, 这是导致滴定分析得分普遍偏低的主要原因。另外, 竞赛中得分较低的学生不规范的基本操作包括了直接将待润洗的移液管插入容量瓶中吸取溶液; 直接将滴定管夹在蝴蝶夹上读数; 在临近滴定终点时不用洗瓶淋洗锥形瓶瓶壁, 不会加半滴控制终点。此外, 部分学生缺乏定量分析的概念, 直接用台秤称量产品进行滴定分析, 也

直接造成滴定分析操作得分偏低。综合考虑配合物制备和滴定分析这两部分,在总分为 40 分的实验操作部分,最高得分为 31.5 分,最低得分为 9.5 分,平均得分为 19.0 分,具体得分分布如图 1A 所示。从实验操作情况可以看出考生普遍没有体会实验中的难点,对实验原理理解不透,在实验过程中缺少思考,“手脑并用”能力和利用现有相关基础知识来解决实际问题的能力有待提高。

实验报告分数在本试题中占比 50%,这部分综合考查产品的质量与产量、实验数据的记录及处理。其中与配合物制备相关的报告总分为 30 分,与滴定分析相关的报告总分为 20 分。从表 1 数据可见,配合物制备部分的报告得分低于 18 分的达到 69.8%,最高得分为 30 分,最低得分为 2 分,平均得分为 14.5 分。这部分的得分差距主要源于产品的产量和质量的差异。由预实验可知,正确操作时本实验的产率较高,通常在 80%以上,甚至可达到 90%以上,纯的产品应呈乳白色,在 365 nm 紫外光的激发下发蓝色荧光,含有杂质的产品可发出绿色的荧光,因此可从产量及质量这两方面综合对考生的产品进行评分。这部分实验报告的得分低于 18 分的学生比例与配合物制备操作部分得分低于 12 分的学生比例相近,说明操作技能直接影响了产品的产量和质量。滴定分析部分的报告得分低于 12 分的占 53.5%,最高得分为 20 分,最低得分为 2 分,平均得分为 11.4 分。这部分学生得分差距主要源于产品中 Cu 含量测定的数据处理及滴定分析精密度的差别。由于很多考生没有按要求对数据进行处理并得出结果,导致得分偏低。综合上述两部分,实验报告的最终得分分布情况如图 1B 所示,最高得分为 44 分,最低得分为 6 分,平均得分为 25.9 分。实验报告中,部分参赛学生的实验记录欠缺条理,数据记录杂乱随意,这也影响了后续实验结果的分析 and 讨论。

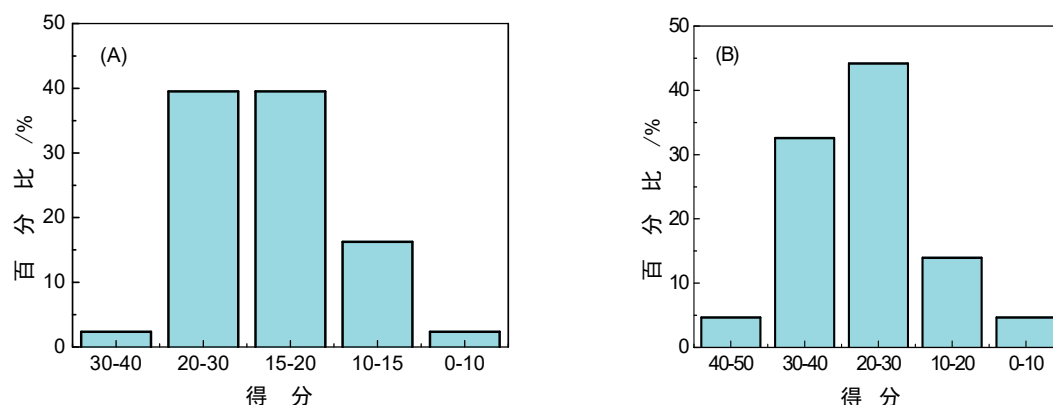


图 1 无机及分析化学实验操作考试得分分布图

(A) 实验操作部分; (B) 实验报告部分

本试题结合实验内容,设置了三道思考题,共 10 分。从表 1 的得分情况看,大部分参赛学生的得分很不理想,最高得分为 5 分,平均得分为 1.2 分。从思考题的回答情况看,绝大部分考生知道第 1 道思考题中 Cu 粉的作用是防止 Cu(I)被氧化为 Cu(II),但只有个别考生能设计出具体的实验替代方案,大部分考生只是泛泛而谈,没有给出切实可行的实验方案。合成时如不加入铜粉,则在合成目标产物时可将实验方案改为:(1)通氮气(或 Ar 气等惰性气体)除去溶剂中的溶解氧;(2)整个反应过程须采用惰性气体保护。第 2 道思考题是个难题,本题要求学生从滴定结果推求目标产物的化学式并画出可能的结构图。根据题意推出的化学式应是最简式,再根据配体的性质及中心离子的配位特点可以画出可能的结构图。本题中对 dppy 配位原子的判断是很关键的一步。在本科教学中,学生接触较多 N 配位的配合物,较少接触到以 P 配位的配合物。P 与 N 是同族元素,P 不仅可以利用孤电子对与中心离子形成 σ 配键,而且还可以利用空的 3d 轨道与中心离子形成反馈 π 键,增强其配位能力,因此 dppy 是二齿配体,而非仅以 N 配位的单齿配体。另外,Cu(I)的配位数也困扰了很多考生,Cu(I)的配位数可以是 3 和 4。以上三点中,任何一点分析失误,都无法画对可能的结构图。

第3道思考题是配位滴定分析中最基础也最重要的酸效应问题,相关计算在分析化学的理论课中均有讲授,但仅有2个考生计算正确。由于分析化学的理论和实验课大多排在大学一年级,后续的实验课中虽然会涉及分析实验的内容,但往往不会对相关的理论知识过多强调,因此参赛的大三学生忘记低年级所学的理论知识也就不足为奇了。但理论知识的学习是个积土成山的过程,只有不断地温故知新,才能打下坚实的理论基础,否则实验也只能“照方抓药”,综合分析解决问题能力的提高只能成为一种奢求。

此外,在实验操作部分还设置了单独扣分项,直接从总分中扣除。单独扣分项包含损坏仪器、索取产品、实验超时、不规范操作导致的安全事故、废液及固体废渣未按规定倒入指定容器、桌面不整洁等。从实验情况看,因索取产品导致扣分的占到参赛人数的20.9%。另有一些考生由于在旋转蒸发除去乙腈时,不看试题中乙腈的物理性质,直接将水浴温度设置过高,或由于不规范操作导致溶液冲到防溅球中;或是将挥发性有机废液长时间在敞口烧杯中放置,没有及时倒入具塞废液瓶等导致扣分。由于单独扣分项直接从实验总分中扣除,并且实验总得分综合考虑了各部分的成绩,有些同学实验操作得分高,但实验报告得分低,有些同学则正好相反,导致实验最终得分偏低。

4 结语

第11届全国大学生化学实验邀请赛已圆满结束,通过本次赛事我们发现考分比较低的学生存在的共同问题有:实验原理理解不透彻,实验过程缺少思考,理论知识不够扎实,难以做到学以致用;实验基本操作不规范。其中“实验基本操作不规范”只要在各个实验环节稍加提醒就可以得到纠正,甚至短期的强化培训也能取得立竿见影的效果,但要让学生在实验中做到“手脑并用”则非朝夕之功。为此须在教学方法、教学内容、课程设置及课程评价等方面对化学实验教学进行改革,以提高学生的科学思维能力及综合素质。但任何实验教学改革成效都离不开实验室硬件和软件条件的同时改善,只有师生在观念上共同重视实验课程,实验教学改革才能取得预期的效果。

参 考 文 献

- [1] 段连运. 大学化学, **2002**, *17* (5), 64.
- [2] Li, Y. J.; Deng, Z. Y.; Xu, X. F.; Wu, H. B.; Cao, Z. X.; Wang, Q. M. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 9179.
- [3] 吴怡萍, 张焱, 彭光. 化学与生物工程, **2014**, *31* (4), 77.
- [4] 刘和连, 许方, 黄海平. 冶金分析, **2015**, *35* (5), 70.
- [5] 王敏娟, 刘睿, 张蓓. 理化检验——化学分册, **2000**, *36* (4), 172.
- [6] 陸明廉, 刘大椿, 秦芝玲. 药学报, **1963**, *10* (7), 436.